

УДК 543.544:546.2

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ХАЛЬКОГЕНИДНОГО СТЕКЛА As_2S_3

В.А.Крылов, Ю.М.Салганский*, О.Ю.Чернова*, А.Ю.Созин
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
603600, Нижний Новгород, Гагарина, 23, химический факультет
*Институт химии высокочистых веществ РАН
603600, Нижний Новгород, Тропинина, 49
krylov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 7 мая 2004 г.

Разработана методика газохроматографического определения органических микропримесей в халькогенидном стекле. Показана предпочтительность использования газовой экстракции для их выделения из образцов стёкол взамен использованной ранее вакуумной экстракции. Интегральное содержание объёмных и поверхностных примесей в исследуемых образцах халькогенидного стекла составило $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ масс.% и $6,0 \cdot 10^{-8}$ - $7,5 \cdot 10^{-5}$ г/см² соответственно. Для углеводородов $n-C_8$ - $n-C_{10}$ достигнуты абсолютные пределы обнаружения $2 \cdot 10^{-12}$ - $2 \cdot 10^{-11}$ г.

Крылов Валентин Алексеевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов - аналитическая химия высокочистых веществ, экоаналитика.

Автор более 200 публикаций.

Салганский Юрий Михайлович - кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ.

Автор более 70 публикаций.

Чернова Ольга Юрьевна - старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ.

Автор более 30 публикаций.

Созин Андрей Юрьевич - студент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского.

Автор 3 публикаций.

Халькогенидные стёкла высокой чистоты широко применяются для изготовления волоконных ИК - световодов с низким поглощением [1], которые используются в медицине, для производства устройств оптической передачи информации. Кроме того, халькогенидные стёкла находят применение при изготовлении различных элементов ИК - оптики (призмы, окна, объективы и т.д.).

Структурное совершенство халькогенидных стёкол и их оптические свойства во многом зависят от наличия примесей газообразующих элементов, которые вызывают поглощение и рассеяние света. Известны основные примесные полосы поглощения в халькогенидных стёклах, оказывающие влияние на оптические характеристики материалов. Например, в мышьяксulfидном стекле эти полосы обусловлены присутствием OH, SH групп [1] и молекул COS, CS₂, CO₂ [2]. Углеродсодержащие соединения являются причиной поглощения на длинах волн 4,65 мкм, 5,17 мкм, и 9,5-11 мкм [3]. Элементарный углерод поглощает излучение на длине волны 4,94 мкм [1].

Для контроля примесей в халькогенидных стёклах наряду с ИК - спектроскопией применялся газохроматографический метод. Так авторы работ [4, 5] определяли в халькогенидных стёклах углеводороды C₁-C₄, хлорорганические вещества, бензол, толуол, SO₂, H₂S, CS₂, COS, посто-

янные газы и CO_2 . В зависимости от определяемой примеси пределы обнаружения находились на уровне 10^{-4} – 10^{-10} % масс. при навеске стекла до 1 г. В работе [6] газохроматографический метод использовался для определения в халькогенидных стёклах постоянных газов, CO_2 , H_2S , COS , SO_2 и H_2O . Абсолютный предел обнаружения CO_2 составил 0,2 мкг. В рассмотренных работах [4, 5, 6] примеси летучих веществ извлекали из халькогенидных стёкол вакуумной экстракцией. Сведений о концентрировании труднолетучих органических веществ нами не найдено.

Цель данной работы – определение в халькогенидном стекле вышекипящих примесных компонентов по сравнению с обнаруженными ранее [4, 5, 6].

Экспериментальная часть

Для анализа использовали образцы халькогенидного стекла состава As_2S_3 , полученные по методике, приведённой в [3]. Извлечение примесей из стекла и их анализ проводили на установке, собранной на базе хроматографа “Цвет-500”.

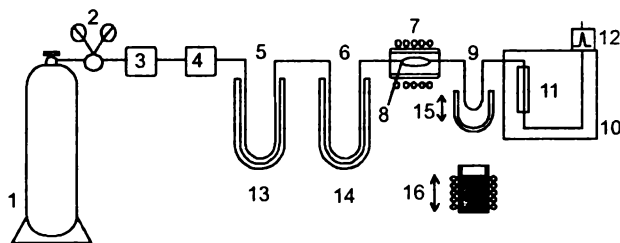


Рис.1. Схема установки:

1-баллон с гелием; 2-редуктор; 3-газовый блок хроматографа; 4-система очистки от воды; 5- ловушка с молекулярными ситами 5А; 6-ловушка с активированным углем; 7-печь для нагрева образца; 8-образец стекла; 9-ловушка для концентрирования примесей; 10-термостат; 11-хроматографическая колонка; 12-детектор; 13-15-сосуды Дьюара с жидким азотом; 16-обогреваемый стакан с силиконовым маслом.

Вся газовая линия установки (рис. 1) от системы очистки газа-носителя до детектора была цельнопаянной из молибденового стекла. Концентрирование примесей проводили путём газовой экстракции в потоке газа-носителя гелия. Газ-носитель из баллона 1 через редуктор 2, газовый блок хроматографа 3 и систему очистки 4, 5, 6 направляли в реактор 7, обогреваемый печью 8. Примеси из реактора переводили потоком гелия в криоловушку 9 и из неё в хроматограф 10. Для очистки газа-носителя от воды использовали систему осушки 4, в которой пары воды удаляли фильтрованием через ткань Петрянова, охлаждаемую жидким азотом. Остаточное содержание воды после такой очистки не превышало 10^{-5} % мол. [7]. Примеси постоянных газов удаля-

ли из газа - носителя в блоке финишной очистки при помощи двух установленных последовательно адсорберов 5 и 6, охлаждаемых жидким азотом. Их изготавливали из трубчатого молибденового стекла в виде спиральных колонок с внутренним диаметром 4 мм, длиной 1,5 м. Адсорбер 5 был заполнен активированным синтетическим цеолитом СаА-ШМ, адсорбер 6 - активированным углем СКТ. Активацию реагентов в адсорберах осуществляли нагревом их до температуры 350–360 °С в течение 3–5 часов в потоке осушенного гелия.

Для контроля чистоты газа-носителя использовали длительное (1–1,5 часа) накопление примесей из газа-носителя в криоловушке 9 с последующим газохроматографическим анализом концентрата. В результате очистки содержание углеводородов в газе-носителе не превышало 10^{-7} % мол. Реактор был выполнен в виде ампулы из стекла “пирекс” с размерами 7 x 1,4 см. Криоловушка представляла собой U - образную стеклянную трубку размерами 2 x 3 мм и была заполнена сорбентом 5 % SE-301 на хроматоне N-AW-HMDS зернением 0,200–0,315 мм. Для разделения примесей использовали насадочную хроматографическую колонку длиной 2 м и диаметром 3 мм с 15 % E-301 на хроматоне N-AW-HMDS зернением 0,200–0,315 мм. Расход газа-носителя составлял 30 мл/мин.

Для регистрации примесей применяли пламенно-ионизационный (ПИД), пламенно-фотометрический (ПФД) и фотоионизационный (ФИД) детекторы.

Методика проведения анализа

Были подобраны условия для очистки образцов халькогенидного стекла от адсорбированных на поверхности примесей и извлечения их из объёма. Очистку от поверхностных загрязнений проводили при температуре 150 °С в течение 1 часа. Извлечение примесей из объёма образца проводили при температуре 360 °С в течение 1,5 часов.

Для анализа использовали образцы халькогенидного стекла массой 0,05–2,00 г. Для накопления примесей в криоловушке её охлаждали жидким азотом. Ввод концентрата в хроматограф осуществляли замесной сосуда Дьюара с жидким азотом на стакан с разогретым до 200 °С силиконовым маслом. Хроматографическое разделение осуществляли в изотермическом режиме при температуре 70 °С. Эта температура достаточна для разделения “лёгких” примесей, время удерживания “тяжёлых” не превышает 80 минут.

О природе примесей судили по результатам определения их пламенно-ионизационным детектором, чувствительным к органическим веществам, и пламенно-фотометрическим, чувствительным к серосодержащим веществам. Для идентификации примесей использовали линейную зависимость логарифма времени удерживания от температуры кипения индивидуальных веществ [8]. На основании зависимости были оценены температуры кипения обнаруженных примесей, адсорбированных на

поверхности и растворённых в объёме образцов, что позволило сократить число «подозреваемых» веществ (табл. 1). Из полученных данных следует, что примеси, адсорбированные на поверхности стекла, являются углеводородами от C_5H_{12} до $C_{10}H_{20}$. Температуры кипения данных веществ лежат в интервале 34,4 - 180 °С. Примеси, растворённые в объёме стекла, являются углеводородами от C_5H_{12} до $C_{13}H_{28}$. Температуры кипения этих веществ лежат в интервале от 34,4 до 221 °С.

Таблица 1

Примеси, обнаруженные в стекле As_2S_3

№ пика	Формула	Название соединения	$T_{\text{кип}}, \text{ РАСЧЕТНАЯ}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, \text{ СПР}, ^\circ\text{C}$ [9]	Где обнаружены	
					Поверхность образца	Объём образца
1	$n-C_5H_{12}$	n-пентан	34,4	34,4	+	+
2	C_6H_{12}	3,3-диметил-1-бутен	39,1	41	+	+
3	C_6H_{14}	2,3-диметилбутан	50	49,7	+	+
4	C_6H_{14}	2-диэтилбутан	57,8	58		+
5	$\alpha-C_3H_6S$	α -пропиленсульфид	73,8	74,4	+	+
6	C_7H_{16}	2,3-диметилпентан	89	90	+	+
7	$n-C_7H_{16}$	n-гептан	98,4	98,4	+	+
8	$\beta-C_5H_6S$	β -метилтиофен	117,2	115,4	+	+
9	C_9H_{20}	2,6-диметилгептан	131,3	133	+	+
10	C_9H_{20}	4-этилгептан	139,1	138,5	+	+
11	$n-C_9H_{20}$	n-нонан	150,5	150,5	+	+
12	$C_{10}H_{22}$	2,7-диметилоктан	159,4	159,7	+	+
13	$C_{10}H_{22}$	5-метилнонан	164	165	+	+
14	$n-C_{10}H_{22}$	n-декан	175	174	+	+
15	$C_{10}H_{20}$	бутилциклогексан	179,6	178-180	+	+
16	C_6H_5OH	фенол	184,3	181,8		+
17	$C_{11}H_{22}$	1-ундецен	192,1	192-193		+
18	$n-C_{11}H_{24}$	n-ундекан	192,8	194		+
19	$C_{12}H_{18}$	1,3-диизопропилбен-зол	203,1	203		+
20	$n-C_{12}H_{26}$	n-додекан	212,5	214,5		+
21	$C_{13}H_{28}$	4-пропилдекан	221,8	221		+

Для количественного определения примесей были приготовлены градуировочные смеси углеводородов $n-C_8$ - $n-C_{10}$ в высокочистом фреоне-113 концентрациями $6,1 \cdot 10^{-8}$ г/мл– $7,3 \cdot 10^{-7}$ г/мл. Смеси готовили последовательным разбавлением исходного раствора, содержащего следующие концентрации: $7,5 \cdot 10^{-4}$, $7,6 \cdot 10^{-4}$ и $7,0 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Погрешность приготовления градуировочных смесей не превышала 12 %. Определение проводили с использованием фотоионизационного детектора, обладающего наибольшей чувствительностью из примененных нами детекторов.

Сигналы от детектора через аналогово-цифровой преобразователь выводили на персональный компьютер, обработку хроматограмм проводили с применением программы TVS - Maxichrom для Windows 98.

Результаты и их обсуждение

Были подобраны условия для удаления адсорбированных примесей с поверхности стёкол и выделения их из его объёма. Для удаления адсорбированных примесей образцы нагревали при 100 и 140 °С в течение 0,5; 0,75; 1,00 и 1,25 часа. Полно-

ту извлечения поверхностных загрязнений контролировали повторным концентрированием примесей при тех же условиях. Определяя площади хроматографических пиков, находили степени извлечения после экстракции G по формуле (1):

$$G = S_1 / (S_1 + S_2), \quad (1)$$

где S_1 - площадь хроматографического пика после первой экстракции; S_2 - площадь хроматографического пика после повторной экстракции.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения поверхностных примесей от температуры (T) и времени нагрева (t)

$t(\text{час})$ $T(^{\circ}\text{C})$	0,5	0,75	1,00	1,25
100	0,72-0,83	0,76-0,89	0,88-0,91	0,92-0,94
140	0,79-0,91	0,88-0,94	>0,99	>0,99

Из полученных данных (табл. 2) следует, что для удаления адсорбированных примесей с поверхности халькогенидного стекла, его достаточно выдержать в течение 1 часа при температуре 140°C. Аналогичным образом подбирались условия для извлечения примесей из объема образца. Процесс проводили при температурах 300, 320, 360, 380°C - большей, чем температура размягчения халькогенидного стекла, в течение времени от 0,5 часа с последующим увеличением времени выдержки на 0,5 часа. Значения степеней извлечения приведены в таблице 3.

Таблица 3

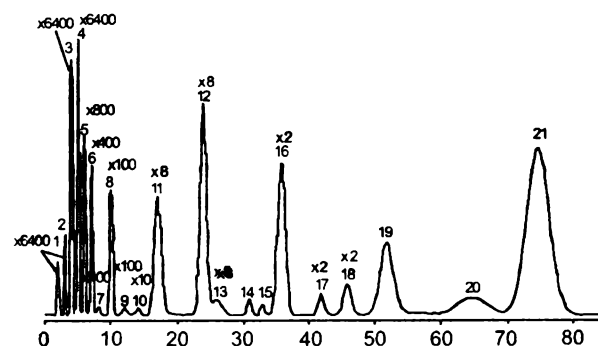
Зависимость степени извлечения примесей из объема мышьяксulfидного стекла от температуры (T) и времени нагрева (t)

$t(\text{час})$ $T(^{\circ}\text{C})$	0,5	1	1,5	2
300	0,63-0,72	0,68-0,88	0,90-0,94	0,92-0,97
320	0,67-0,88	0,70-0,91	0,92-0,95	0,95-0,99
360	0,68-0,84	0,72-0,94	>0,99	>0,99
380	0,69-0,92	0,78-0,98	>0,99	>0,99

Из полученных данных (табл. 2) следует, что для извлечения примесей из объема халькогенидного стекла оптимальным условием является выдержка его в течение 1,5 часов при температуре 360°C.

В результате анализа халькогенидного стекла по разработанной нами методике обнаружено 14 веществ, составляющих поверхностные загрязнения исследованных нами стекол и 21 примесное вещество, растворенное в объеме. Как видно из таблиц 1 и 2, примесный состав в

объеме и на поверхности халькогенидного стекла очень близок, разницу составляют лишь не обнаруженные на поверхности 2-диэтилбутан и углеводороды с температурами кипения > 180°C. Хроматограмма найденных примесей приведена на рис. 2. Обнаружение большой группы веществ, не установленных ранее, показывает, что для выделения примесей из халькогенидного стекла, особенно с низкой диффузионной подвижностью (большей молекулярной массой), метод газовой экстракции является более предпочтительным, чем вакуумная экстракция. Преимущество газовой экстракции связано с тем, что молекулы примесей увлекаются газовым потоком и переносятся в концентратор гораздо быстрее, чем это происходит диффузионным путем в вакууме.

Рис. 2. Хроматограмма примесей, растворенных в объеме халькогенидного стекла As_2S_3 .

Условия разделения: колонка 3 мм x 2 м, сорбент 15% E-301 на хроматоне зернением 0,200-0,315 мм, расход газа-носителя 30 мл/мин, температура колонки 70°C, изотермический режим, фотоионизационный детектор ($E=10,2$ эВ).

- 1 - *n*-пентан, 2 - 3,3-диметил-1-бутен, 3 - 2,3-диметилбутан, 4 - 2-диэтилбутан, 5 - 6-пропиленсульфид, 6 - 2,3-диметилпентан, 7 - *n*-гептан, 8 - *n*-метилтиофен, 9 - 2,6-диметилгептан, 10 - 4-этилгептан, 11 - *n*-нонан, 12 - 2,7-диметилоктан, 13 - 5-метилнонан, 14 - *n*-декан, 15 - бутилциклогексан, 16 - фенол, 17 - 1-ундецен, 18 - *n*-ундекан, 19 - 1,3-диизопропилбензол, 20 - *n*-додекан, 21 - 4-пропилдекан

Для количественных расчетов содержания примесей в халькогенидном стекле получены градуировочные зависимости для углеводородов $\text{n-C}_8\text{H}_{18}$ - $\text{n-C}_{10}\text{H}_{22}$ (рис. 3).

Данные зависимости линейны во всем диапазоне исследованных концентраций. Абсолютные пределы обнаружения рассчитывали из уравнений градуировочных зависимостей. За минимально определяемый сигнал S_{\min} принимали утроенное значение среднего квадратичного отклонения холостого опыта. Абсолютные пределы обнаружения составили $2 \cdot 10^{-11}$ г для *n*-октана, $2 \cdot 10^{-12}$ г для *n*-нонана, $5 \cdot 10^{-12}$ г для *n*-декана. Относительные пределы обнаружения для навески 1 г составили $2 \cdot 10^{-9}$ для *n*-октана, $2 \cdot 10^{-10}$ для

n-нонана и $5 \cdot 10^{-10}$ % масс. для *n*-декана, что на 2-3 порядка ниже пределов обнаружения примесей, определенных ранее.

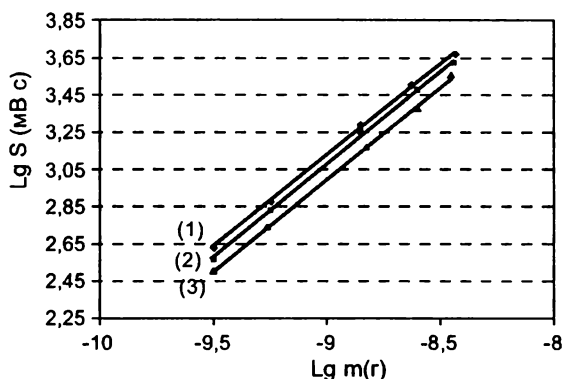


Рис. 3. Градуировочные зависимости логарифма площади пика S (мВ·с) от логарифма массы m (г) углеводородов: (1)–*n*-октан, (2)–*n*-нонан, (3)–*n*-декан. Уравнения градуировочных зависимостей: $\lg S = 12.138 + 0.999 \lg m$ (1); $\lg S = 12.064 + 1.006 \lg m$ (2); $\lg S = 11.765 + 0.996 \lg m$ (3)

На основании градуировочных зависимостей было оценено интегральное содержание примесей в образцах исследованных стёкол. Расчёты проводились в предположении равенства коэффициентов относительной чувствительности веществ, имеющих близкие температуры кипения к *n*-октану, *n*-нонану и *n*-декану. С использованием

данных допущений интегральное содержание растворённых примесей в образцах составило $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % масс. При оценке содержания поверхностных примесей было сделано допущение, что исследуемые образцы стёкол имели сферические поверхности. С использованием данных допущений оценка интегрального содержания поверхностных примесей составила $6,0 \cdot 10^{-8}$ – $7,5 \cdot 10^{-5}$ г/см².

Выводы

1. Показана предпочтительность использования газовой экстракции для выделения “тяжёлых” органических примесей из халькогенидного стекла.

2. На поверхности образцов халькогенидного стекла обнаружено 14 веществ. Проведена их идентификация и показано, что данными примесями являются углеводороды, 2 из них сероорганические соединения.

В стёклах обнаружено 21 примесное вещество. Большинство обнаруженных примесей имеет молекулярные веса и температуры кипения существенно выше определённых ранее.

3. Проведена оценка интегрального содержания поверхностных и объёмных примесей. Их содержание составило $6,0 \cdot 10^{-8}$ – $7,5 \cdot 10^{-5}$ г/см² и $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ % масс. соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- Девятых Г.Г. Волоконные световоды на основе высокочистых халькогенидных стёкол / Г.Г.Девятых, Е.М.Дианов, В.Г.Плотниченко и др. // Высокочистые вещества. 1991. №1. С.7–36.
- Чурбанов М.Ф. Высокочистые халькогенидные стёкла для волоконной оптики / М.Ф.Чурбанов, В.Г.Плотниченко, И.В.Скрипачёв и др. // Высокочистые вещества. 1994. №4. С. 12–20.
- Борисевич В.Г. Полосы селективного поглощения, обусловленные соединениями углерода в спектрах пропускания систем As-S и As-Se / В.Г.Борисевич, В.Г.Плотниченко, И.В.Скрипачёв и др. // Высокочистые вещества. 1994. №5. С.110–115.
- Ежелева А.Е. Газохроматографическое определение растворённых газов и других летучих веществ в халькогенах и халькогенидах / А.Е.Ежелева, Л.С.Малыгина, М.Ф.Чурбанов // Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, №8. С. 1502–1504.
- Ежелева А.Е. Газохроматографический анализ летучих примесей в халькогенидных стёклах / А.Е.Ежелева, Л.С.Малыгина, М.Ф.Чурбанов // Получение и анализ чистых веществ. 1979. № 4. С.76–79.
- Чульжанов Ю. А. Рост кристаллов / Ю.А. Чульжанов, М.Г.Чульжанова, Б.К.Ненашев и др. // Институт геол. и геоф. СО АН СССР, Новосибирск: Наука, 1988. вып. 708. С.172–182.
- Петрянов И.В. Методы получения и анализа веществ особой чистоты / И.В.Петрянов, П.И.Басманов. М.: Наука, 1970. 70 с.
- Лейбниц Э. Руководство по газовой хроматографии / Э.Лейбниц, Х.Г.Штрuppe. М.: Мир, 1988. 249 с.
- Справочник химика / Под. ред. Б.П.Никольского, О.Н.Григорова, М.Е.Позина и др. 2-е изд. Л.: Химия, 1964. Т.2. 1168 с.

* * * * *

GAS-CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATION OF ADMIXTURE CONTENT OF As_2S_3 CHALCOHENID GLASS

X.A.Krylov, Yu.M.Salgansky, O.Yu.Chernova, A.Yu.Sozin

The method of gas-chromatographic detection of organic microadmixtures in chalcogenid glass was elaborated. The preferableness of using gas extraction to extract the admixtures from glass samples instead of previously used vacuum extraction is shown. The integral content of volume and surface admixtures in the studied samples of chalcogenid glass was $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ of mass % and $6,0 \cdot 10^{-8}$ – $7,5 \cdot 10^{-5}$ g/sm² respectively. For hydrocarbons *n*-C₈–*n*-C₁₀ the absolute reached detection limits were $2 \cdot 10^{-12}$ – $2 \cdot 10^{-11}$.